

DialogWeb™

2/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001854863

WPI Acc No: 1977-75890Y/197743

Blow moulding polyethylene terephthalate parisons - by first
coating heated parison with vinylidene chloride aqs. dispersion and
drying

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND LTD (ICIL)

Number of Countries: 011 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
BE 853808	A	19771021				197743	B
NL 7703956	A	19771025				197745	
DE 2717307	A	19771110				197746	
SE 7704513	A	19771114				197748	
JP 52129769	A	19771031				197750	
FR 2348800	A	19771223				197806	
ZA 7702042	A	19780202				197816	
US 4127633	A	19781128				197849	
GB 1547605	A	19790620				197925	
CA 1097860	A	19810324				198117	
DE 2717307	C	19840719				198430	
JP 85031650	B	19850723				198533	
IT 1143651	B	19861022				198831	

Priority Applications (No Type Date): GB 775714 A 19770211; GB 7616118 A 19760421; GB 7629947 A 19760719; GB 7631455 A 19760728; GB 7631456 A 19760728

Abstract (Basic): BE 853808 A

Biaxially oriented containers are produced by coating an amorphous polyethylene terephthalate parison with a vinylidene chloride copolymer (I) and axially and radially drawing the parison by blow-moulding. The improvement comprises coating the parison while it is at 40-80 degrees C, pref. 50-70 degrees C, with an aqs. dispersion of the copolymer and drying the coating prior to blow moulding. Pref. the surface of the parison is treated with a solvent (e.g. butanone) to induce crystallisation on the surface before applying the coating.

Process is partic. for prodn. of bottles for carbonated drinks, Heating the parison prior to coating enables formation of an adherent and uniform coating 20-30 u thick in only one application. The (I) coating improves the impermeability of the containers w.r.t. CO₂ and O₂.

Title Terms: BLOW; MOULD; POLYETHYLENE; TEREPHTHALATE; PARISON; FIRST; COATING; HEAT; PARISON; VINYLIDENE; CHLORIDE; DISPERSE; DRY

Derwent Class: A23; A32; A92; P42; P73

International Patent Class (Additional): B05D-007/02; B21C-000/00; B29B-011/06; B29C-013/00; B29C-017/07; B29C-049/22; B29D-009/00; B29D-023/03; B29K-027/00; B29K-067/00; B29L-022/00; B32B-027/36; C08J-007/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E07; A05-E04C; A11-B02; A11-B05; A11-B10; A12-P06A

Polymer Fragment Codes (PF):

001 010 03- 034 04- 062 063 071 074 075 076 081 082 143 144 155 163 166
169 170 171 28& 381 387 397 428 431 432 436 443 447 456 457
461 463 466 470 477 494 540 575 596 597 600 633 652

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑩ DE 27 17 307 C2

⑯ Int. Cl. 2:
B29D 23/03

⑯ Aktenzeichen: P 27 17 307.5-16
⑯ Anmeldetag: 19. 4. 77
⑯ Offenlegungstag: 10. 11. 77
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 7. 84

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

21.04.76 GB 16118-76 19.07.76 GB 29947-76
28.07.76 GB 31455-76 28.07.76 GB 31456-76
11.02.77 GB 5714-77

⑯ Erfinder:

Addleman, Robert Leslie, Harpenden, Hertfordshire,
GB; Parkes, William Thomas, Welwyn,
Hertfordshire, GB

⑯ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 22 38 175
DE-OS 20 41 514
US 34 49 479

⑯ Patentinhaber:

Imperial Chemical Industries Ltd., London, GB

⑯ Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,
8000 München

⑯ Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff

DE 27 17 307 C2

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff, bei dem ein hohler Vorformling erwärmt wird, bei dem danach auf die Innen- oder auf die Außenoberfläche wenigstens ein Überzug aus einem Vinylidenchloridcopolymeren aufgebracht wird; bei dem dann jeder der Überzüge zu einer Schicht getrocknet wird und bei dem schließlich der beschichtete Vorformling unter biaxialer Orientierung zu dem Behälter blasgeformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Erwärmen des aus einem amorphen Polyäthylenterephthalat bestehenden Vorformlings auf eine Temperatur von 40 bis 80°C erfolgt und daß während des Aufbringens des Überzugs aus einer wäßrigen Dispersion der Vorformling auf der Erwärmungstemperatur gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmungstemperatur des Vorformlings 50 bis 70°C beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufbringen weiterer der Überzüge der beschichtete Vorformling jeweils auf eine Temperatur von 40 bis 80°C wiedererhitzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wiedererhitzen, das Aufbringen jedes der weiteren Überzüge und das Trocknen während einer Umdrehung des Vorformlings erfolgt.

Die Erfahrung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1.

Zu einem derartigen bekannten Verfahren (US-PS 34 49 479) wird auf einen Vorformling aus einem Polyolefin eine Lösung des Beschichtungsmaterials aufgebracht und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Hierbei können jedoch nur schwach anhaftende Überzüge gebildet werden, so daß die hieraus hergestellten beschichteten Behälter in ihren Gebrauchsseigenschaften noch nicht befriedigend sind.

Aufgabe der Erfahrung ist ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff mit hoher Dauerstandfestigkeit, verringelter Dampf- und Gasdurchlässigkeit, angemessener Stärke der Beschichtung und mit verbesserter Haftung der Beschichtung.

Die erfundungsgemäße Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale von Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Unter Polyäthylenterephthalat (nachstehend PET) wird nicht nur das Homopolymer, das durch Polykondensation von β -Hydroxyäthylenterephthalat gebildet wird, sondern auch Copolyester mit einem Gehalt von kleineren Mengen von Einheiten, die von anderen Glykolen oder Disäuren abgeleitet sind, beispielsweise Isophthalatcopolymeren verstanden.

Aus der US-PS 36 00 208 ist ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Gegenstandes für Filmbasismaterialien bekannt, bei dem eine biaxial orientierte wärmefixierte Polyäthylenterephthalat-Folie auf einer Seite mit zwei Schichten versehen wird. Hierzu wird

eine wäßrige Dispersion eines Polymeren von Vinylidenchlorid auf die Polyäthylenterephthalat-Folie aufgebracht, bevor die Folie vollständig biaxial orientiert und wärmefixiert ist. Nach vollständiger biaxialer Orientierung und Wärmefixierung der beschichteten Folie wird eine zweite Schicht aus einem Polymeren oder Copolymeren von Vinylmonochloracetat aufgebracht. Das bekannte Verfahren dient jedoch nicht zur Herstellung von beschichteten Behältern, bei denen es auf eine geringe Dampf- und Gasdurchlässigkeit ankommt.

Trotz der Notwendigkeit, einen unzulässigen Grad an Blockkristallisation in dem Vorformling zu verhindern, welche durch Erhitzen verursacht werden würde, kann es günstig sein, die Oberflächenkristallisation des Vorformlings durch Vorbehandlung mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Butanon (Methyläthylketon) zu unterstützen. Eine solche Behandlung führt zu einer Oberflächenrauhigkeit, welche die Verzahnung der anschließend aufgebrachten Beschichtungen auf dem Vorformling fördert. Der Effekt ist direkt proportional zu sowohl der Zeit als auch der Temperatur der Behandlung und mit Butanon wird beispielsweise eine feingradige (etwa 1 µm) Rauigkeit, verbunden mit einer gut entwickelten, kugligen Textur, die sich 30 bis 50 µm von der Oberfläche nach innen erstreckt, durch Behandlung des Vorformlings bei 40 bis 60°C für eine Zeitspanne von 1 bis 2 Minuten erhalten.

Andere anwendbare Lösungsmittel sind Aceton, Chloroform, Äthylacetat, m-Kresol und Trichloräthylen. Durch Beschichten der auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 80°C erhitzten Vorformlinge kann ein festhafternder und gleichförmiger Überzug mit größerer Dicke, beispielsweise in der Größenordnung von 20 bis 30 µm in einer einzigen Beschichtungsstufe erzielt werden. Falls diese Überzugsdicke unangemessen ist, kann der beschichtete Vorformling mit einer Vielzahl von weiteren Schichten versehen werden, um nach der Trocknung die notwendige Dicke zu erreichen.

Zur Vermeidung einer übermäßigen Erhitzung des amphenen PET-Vorformlings während des Trocknens der wäßrigen Dispersion, welche zur Entwicklung von Kristallinität in dem PET-Vorformling führen könnte, wird die Trocknung unter Verwendung eines Infrarotheizers durchgeführt, der bei einer Temperatur unter 1000°C arbeitet. Bei Arbeitstemperaturen unter 1000°C wird die Strahlung durch das Wasser in der wäßrigen Dispersion ohne übermäßige Erhitzung des PET-Vorformlings selbst absorbiert; das Wasser wirkt quasi als Filter gegen die Infrarotstrahlung.

Während der Trocknungsstufe kann der Vorformling rotieren, um eine gleichmäßige Erhitzung und ferner eine gleichmäßige Überzugsdicke zu schaffen. Somit kann ein PET-Vorformling in der Form eines Rohres mit einem geschlossenen Ende in seiner Längsachse horizontal aufgestellt werden und um diese Längsachse rotiert werden.

Gewünschtenfalls können Mehrfachüberzüge kontinuierlich auf den PET-Vorformling aufgebracht werden. Hierbei kann der Vorformling in seiner Längsachse horizontal aufgestellt und um die Längsachse rotiert werden. Während der Vorformling rotiert, wird er zuerst durch einen Infrarotheizer bei 40 bis 80°C erhitzt. Danach nimmt er einen Überzug einer wäßrigen Dispersion von einem Auftragspunkt, beispielsweise einem flexiblen Auftragsmesser bzw. einer flexiblen Rakel auf. Dann wird das Wasser abgedampft und der beschichtete Vorformling auf 40 bis 80°C mit Hilfe von einem oder mehreren Infrarotheizern erhitzt, die angrenzend an

den rotierenden Vorformling aufgestellt sind, so daß der Überzug getrocknet und der Vorformling wieder erhitzt wird, bevor eine Umdrehung des Vorformlings vollen-det ist; daher wird beim Erreichen des Auftragspunktes bei Vollendung einer Umdrehung ein weiterer Überzug der wäßrigen Dispersion über den getrockneten Ober-zug aufgebracht. Somit kann ein Mehrschichtüberzug als eine Spirale auf dem Vorformling gebildet werden.

Der Überzug kann auf der Innen- oder Außenoberflä-
che des Vorformlings und durch Sprühen oder Tauchbe-
schichtung aufgebracht werden.

Es wurde gefunden, daß das Beschichten der Innen-
seite des Vorformlings insbesondere vorteilhaft ist, wo
die resultierende Flasche für kohlensäurehaltige Ge-
tränke vorgesehen ist. Somit stellt der Überzug eine
Trennschicht zwischen dem Getränk und der Flaschen-
wand dar und vermindert somit die Kohlendioxidmen-
ge, die durch Polyäthylenterephthalat selbst absorbiert
wird. Dies ermöglicht die Anwendung von dünnen
Überzügen, um einen gegebenen Kohlendioxidverlust
zu erreichen. So ist es in einigen Fällen möglich, einen
Überzug auf der Innenseite des Vorformlings mit einer
Stärke zu versehen, die nur halb so groß ist wie diejeni-
ge, welche auf der Außenseite des Vorformlings erfor-
derlich sein würde, um einen gleichen Kohlendioxidver-
lust zu ergeben.

Bei Verwendung zur Herstellung von Flaschen für
kohlensäurehaltige Getränke diffundiert ferner das
Kohlendioxid leicht durch die Flaschenwand, wobei ein
äußerer Überzug nach einer Zeitspanne, die zur Blasen-
bildung ausreichen²⁰ ist, leicht die Haftung verliert. Im
Gegensatz dazu wird ein Überzug auf der Innenoberflä-
che durch den Druck der kohlensäurehaltigen Flüssig-
keit fest an der Stelle gehalten, selbst wenn die Haftung
aus irgendeinem Grund verlorengeht.

Die Vinylidenchloridcopolymer-Dispersion kann ir-
gend eine üblich verwendete Dispersion sein, die beim
Aufbringen von Sperrüberzügen auf Kunststoffmateria-
lien Verwendung findet. Vorzugsweise ist es eine wäßri-
ge Dispersion eines Copolymeren von Vinylidenchlorid
mit Acrylnitril und/oder Methylacrylat, ggf. mit einem
Gehalt von Einheiten, die von anderen Monomeren ab-
geleitet sind, beispielsweise Methylmethacrylat, Vinyl-
chlorid, Acrylsäure oder Itaconsäure. Besonders
brauchbare Vinylidenchloridcopolymeren sind solche mit
einem Gehalt von 5 bis 10 Gew.-% von Acrylnitril- und/
oder Methylacrylateinheiten und ggf. mit einem Gehalt
bis zu 10 Gew.-% Einheiten, die von ungesättigten Car-
bonsäuren, beispielsweise Acrylsäure abgeleitet sind.
Die Dispersionen können vorzugsweise oberflächenak-
tive Mittel, beispielsweise Natriumalkylsulfonate ent-
halten.

Der Vorformling kann beispielsweise durch Spritz-
gießen oder Extrusion hergestellt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird durch folgen-
de Beispiele erläutert, wobei alle Prozentangaben auf
das Gewicht bezogen sind.

Beispiel 1

Ein amorpher Spritzgußvorformling mit 2 cm Durch-
messer, 7 cm Länge und 0,15 cm Dicke wurde aus einem
Polyäthylenterephthalathomopolymeren mit einer Ei-
genviskosität von $0,75 \text{ dl g}^{-1}$, gemessen bei 25°C an ei-
ner 1%igen Lösung in o-Chlorphenol, hergestellt.

Der Vorformling wurde in einem Ofen auf 60°C er-
hitzt und danach in einer wäßrigen Dispersion eines
Vinylidenchlorid (92%)/Methylacrylat (8%) -Copolymer-

rem mit einem Gehalt von Carboxylgruppen, die von
einer Spur copolymerisierter Acrylsäure stammen, ein-
getaucht. Die Dispersion besaß einen Feststoffgehalt
von 50% und enthielt als oberflächenaktives Mittel ein
Natriumalkylsulfonat. Der Vorformling wurde in die
Dispersion 2 Sekunden lang eingetaucht und danach mit
warmer Luft getrocknet. Der resultierende Überzug be-
saß eine Dicke von $20 \mu\text{m}$.

Der beschichtete Vorformling wurde danach bei
¹⁰ 95°C erhitzt und längs und radial in einem Blasformver-
fahren gestreckt, um eine biaxial orientierte Flasche mit
¹⁵ 15 cm Höhe und 6 cm Maximaldurchmesser mit einer
Minimalwanddicke von 0,015 cm zu bilden.

Der Vorformling konnte vor dem Blasformen ohne
Verlust des Überzugs gehandhabt werden und es gab
keine Schichtentrennung des Überzugs beim Blasfor-
men.

Beispiel 2

Zum Vergleich wurde das Beispiel 1 wiederholt, wo-
bei jedoch der Vorformling bei Zimmertemperatur
(20°C) beim Beschichten gehalten wurde. Der resultie-
rende Überzug, welcher eine Dicke von $3 \mu\text{m}$ besaß, war
wenig festhaftend und wurde leicht aufgespalten und
während der Handhabung und während des Blasform-
verfahrens leicht abgekratzt.